

PCT/JP 2004/014045

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17. 9. 2004

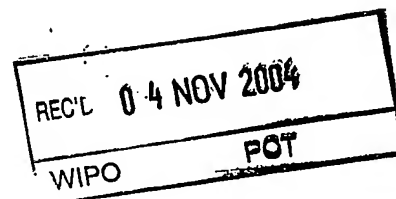
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   3 月 1 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 6 8 4 8 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 6 8 4 8 5 ]

出   願   人            株式会社カネカ  
Applicant(s):

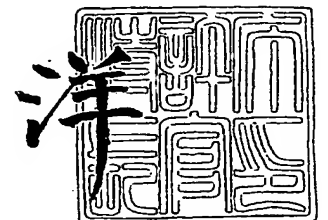


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 B040053  
【提出日】 平成16年 3月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08F292/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府豊中市上新田 2 - 2 1 - 1 - 9 0 5  
    【氏名】 福井 祥文  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000941  
    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社  
    【代表者】 武田 正利  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005027  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

配位重合触媒の存在下、粘土化合物の変性物に、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【請求項 2】

配位重合触媒が、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒であることを特徴とする、請求項 1 に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【請求項 3】

後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、2つのイミン窒素を有する配位子と周期表 8～10 族から選ばれる遷移金属とからなる錯体であることを特徴とする、請求項 2 に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

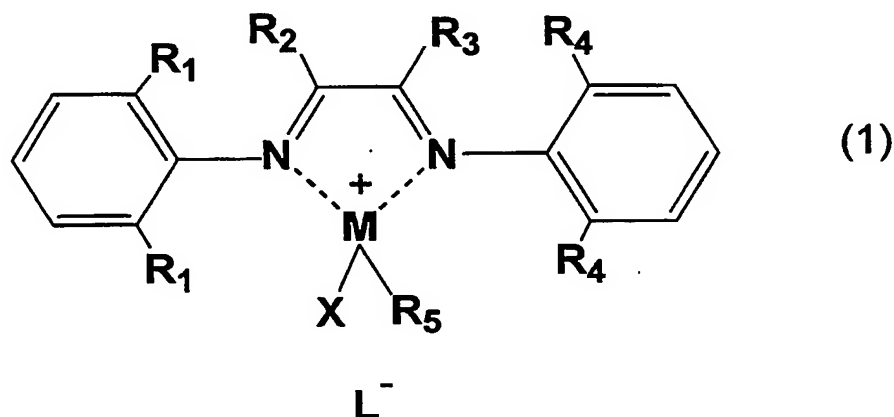
## 【請求項 4】

後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、 $\alpha$ -ジイミン型の配位子と周期表 10 族から選ばれる遷移金属とからなる錯体であることを特徴とする、請求項 3 に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【請求項 5】

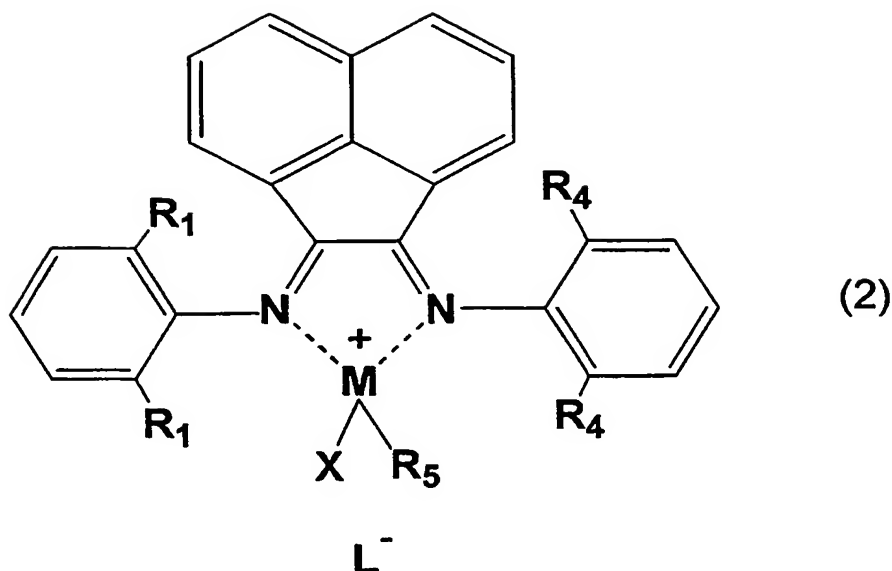
後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、助触媒と反応後、下記一般式 (1)、または一般式 (2) で示される活性種であることを特徴とする、請求項 4 に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【化 1】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、またはメチル基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっていてもよい、またはXは存在しなくてもよい。L<sup>-</sup>は任意のアニオンである。)

## 【化 2】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっていてもよい、またはXは存在しなくてもよい。L<sup>-</sup>は任意のアニオンである。)

## 【請求項 6】

オレフィン系モノマーが炭素数10以下のα-オレフィンであることを特徴とする、請求項1から5のいずれか1項に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【請求項 7】

粘土化合物の変性物が、粘土化合物と官能基を有する化合物とを反応させた変性物であり、該官能基を有する化合物が、水中に分散した状態の粘土化合物と反応可能な官能基と、配位重合可能な炭素-炭素二重結合とを1つの分子内に有する化合物であることを特徴とする、請求項1から6のいずれか1項に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体。

## 【請求項 8】

請求項1～7のいずれか1項に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体と、ポリオレフィン樹脂とを含有することを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂組成物。

## 【請求項 9】

請求項1から7のいずれか1項に記載のポリオレフィン系グラフト共重合体の製造方法。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】ポリオレフィン系グラフト共重合体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒の存在下、粘土化合物の変性物に、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させることを特徴とする、新規なポリオレフィン系グラフト共重合体、およびその製造方法に関する。さらにはそのポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物（以下、粘土化合物という）とポリオレフィンとの複合体を溶融混練法あるいは重合法により製造する研究が活発になされている。

## 【0003】

一般的には粘土化合物としては有機化したもの（変性物）を用い、その後、ポリオレフィンとの溶融混練あるいはオレフィン重合により複合体を得ている。しかしながら、有機化粘土とポリオレフィンとの相溶性は必ずしも十分ではないため、有機化粘土の有機部分とポリオレフィンとのグラフトにより相溶性を改良する試みがなされている（特許文献1）。

## 【0004】

これらのグラフト化は溶融混練法により得られるものであるが、重合法によるグラフト化についての例はこれまでなかった。

【特許文献1】特開2000-136308

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の課題は、重合により有機化粘土の有機部分とポリオレフィンとをグラフトし、相溶性を改良したポリオレフィン系グラフト共重合体を得ることである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、本発明を完成するにいたった。

## 【0007】

即ち本発明は、配位重合触媒の存在下、粘土化合物の変性物に、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

## 【0008】

好ましい実施態様としては、配位重合触媒が、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒であることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

## 【0009】

好ましい実施態様としては、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、2つのイミン窒素を有する配位子と周期表8～10族から選ばれる遷移金属とからなる錯体であることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

## 【0010】

好ましい実施態様としては、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、 $\alpha$ -ジイミン型の配位子と周期表10族から選ばれる遷移金属とからなる錯体であることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

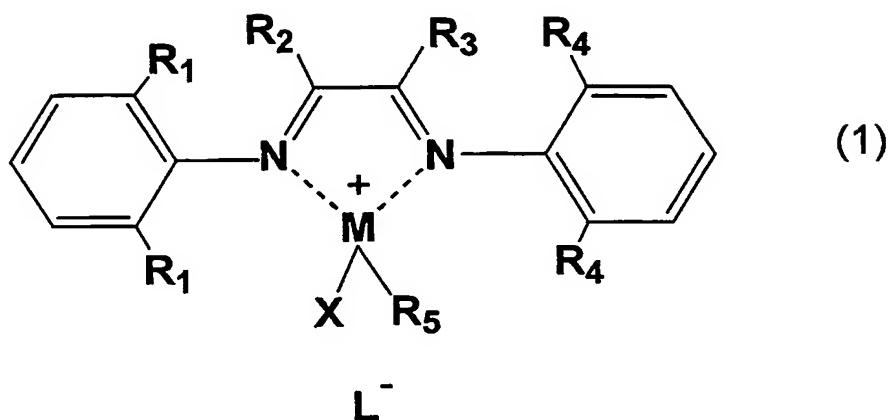
## 【0011】

好ましい実施態様としては、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が、助触媒と反応後、下記一般式（1）、または一般式（2）で示される活性種であることを特徴とする、ポ

リオレフィン系グラフト共重合体に関する。

【0012】

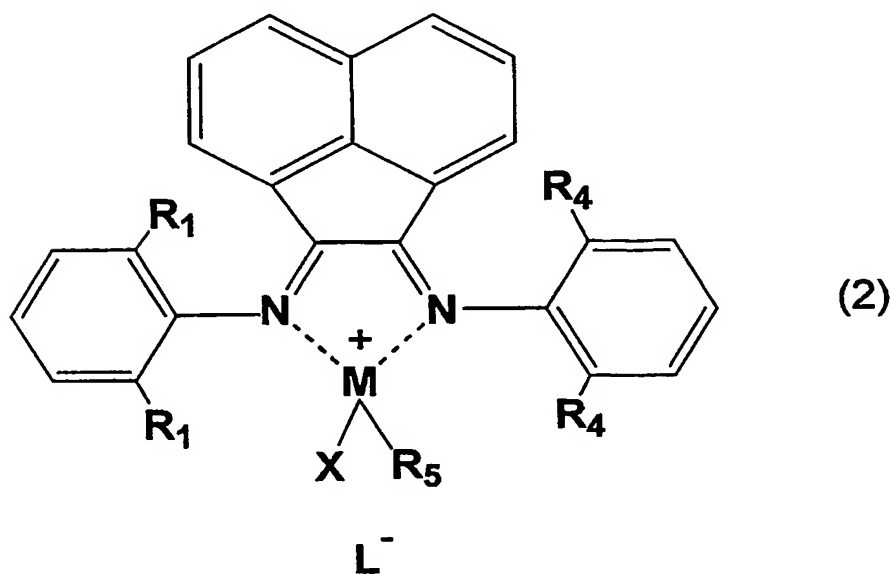
【化3】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、またはメチル基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっているもよい、またはXは存在しなくてもよい。L<sup>-</sup>は任意のアニオンである。)

【0013】

【化4】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっているもよい

、またはXは存在しなくてもよい。L<sup>-</sup>は任意のアニオンである。 )。

【0014】

好ましい実施態様としては、オレフィン系モノマーが炭素数10以下の $\alpha$ -オレフィンであることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

【0015】

好ましい実施態様としては、粘土化合物の変性物が、粘土化合物と官能基を有する化合物とを反応させた変性物であり、該官能基を有する化合物が、水中に分散した状態の粘土化合物と反応可能な官能基と、配位重合可能な炭素-炭素二重結合とを1つの分子内に有する化合物であることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

【0016】

また本発明は、上記のポリオレフィン系グラフト共重合体と、ポリオレフィン樹脂とを含有することを特徴とする、ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0017】

さらに本発明は、上記ポリオレフィン系グラフト共重合体の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体は高い分散性（相溶性）を発現する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒の存在下、粘土化合物の変性物に、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させることを特徴とする、ポリオレフィン系グラフト共重合体に関する。

【0020】

本発明に使用される配位重合触媒は、オレフィン重合活性をもつものであればいずれのものでも使用可能であるが、粘土化合物共存下、特に水共存下でオレフィン重合活性をもつことが好ましく、従って、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒が好ましい。

【0021】

(後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒)

本発明に使用される後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒は、水共存下でオレフィン重合活性をもつものであればいずれのものでも使用可能であり、後周期遷移金属としては、周期表8~10族の、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスmium、イリジウム、白金が好ましく、この中でも10族のニッケル、パラジウム、白金が好ましく、特にニッケル、パラジウムが、さらにパラジウムが、水中でも比較的安定であることから好ましい。

【0022】

本発明の後周期遷移金属錯体中の配位子としては、窒素、酸素、リン、硫黄を含有する配位子が挙げられるが、特に制限はなく、例えば、Chem. Rev. 2000年、100巻、1169頁、有機合成化学協会誌、2000年、58巻、293頁、Angew. Chem. Int. Ed. 2002年、41巻、544頁、Chem. Rev. 2003年、103巻、283頁等の総説中や、WO97/17380、WO97/48740、Chem. Commun. 2000年、301頁、Macromol. Symp. 2000年、150巻、53頁、Macromolecules, 2001年、34巻、1165頁、Macromolecules, 2001年、34巻、1513頁、Macromolecules, 2001年、34巻、2022頁、Macromolecules, 2003年、36巻、6711頁等に記載されている配位子を用いることができる。その中でも合成が簡便という点で、2つのイミン窒素を有する配位子が、特に $\alpha$ -ジイミン型の配位子が好ましい。

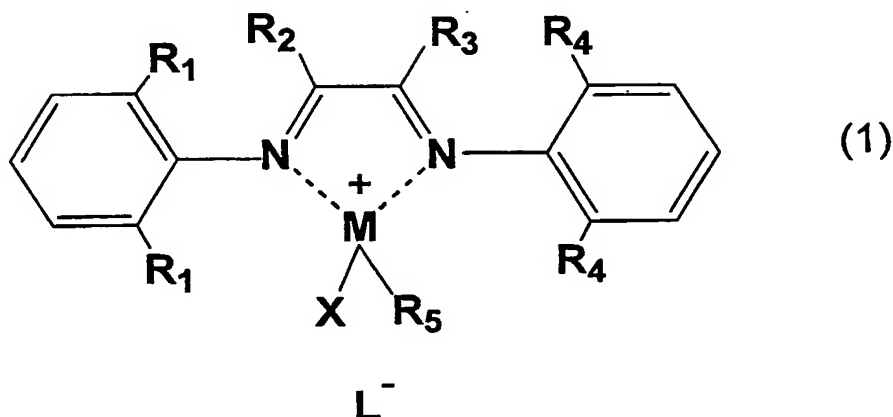
【0023】

本発明の後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒は、助触媒と反応後、下記一般式(1)、または一般式(2)で示される構造の種が好適に使用される。この種にオレフィン系モ

ノマーが配位、挿入していき、重合が進行していく。一般的には活性種と呼ばれている。

【0024】

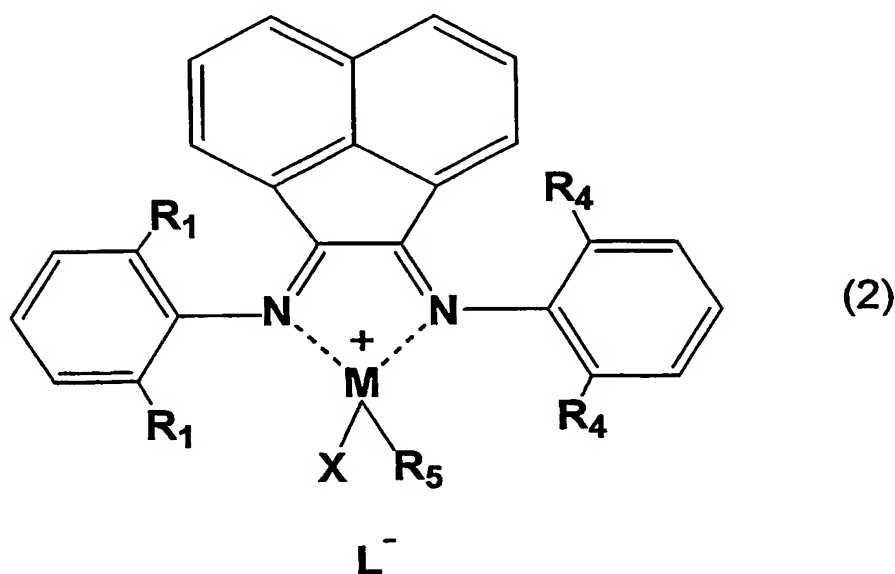
【化5】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>は各々独立して水素原子、またはメチル基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっていてもよい、またはXは存在しなくてもよい。L<sup>-</sup>は任意のアニオンである。)

【0025】

【化6】



(式中、Mはパラジウムまたはニッケルである。R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub>は各々独立して、炭素数1～4の炭化水素基である。R<sub>5</sub>はハロゲン原子、水素原子、または炭素数1～20の有機基である。XはMに配位可能なヘテロ原子をもつ有機基であり、R<sub>5</sub>につながっていてもよい



、またはXは存在しなくてもよい。 $L^-$ は任意のアニオンである。))。

#### 【0026】

Xで表されるMに配位可能な分子としては、ジエチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、アセトアルデヒド、酢酸、酢酸エチル、水、エタノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸プロピレンなどの極性化合物を例示することができるが、なくてもよい。また $R_5$ がヘテロ原子、特にエステル結合等のカルボニル酸素を有する場合には、このカルボニル酸素がXとして配位してもよい。また、オレフィンとの重合時には、該オレフィンが配位する形になることが知られている。

#### 【0027】

また、 $L^-$ で表される対アニオンは、 $\alpha$ -ジイミン型の配位子と遷移金属とからなる触媒と助触媒の反応により、カチオン( $M^+$ )と共に生成するが、溶媒中で非配位性のイオンペアを形成できるものならばいずれでもよい。

#### 【0028】

両方のイミン窒素に芳香族基を有する $\alpha$ -ジイミン型の配位子、具体的には、 $A_rN=C(R_2)C(R_3)=NA_r$ で表される化合物は、合成が簡便で、活性が高いことから好ましい。 $R_2$ 、 $R_3$ は炭化水素基であることが好ましく、特に、水素原子、メチル基、および一般式(2)で示されるアセナフテン骨格としたものが合成が簡便で活性が高いことから好ましい。さらに、両方のイミン窒素に置換芳香族基を有する $\alpha$ -ジイミン型の配位子を用いることが、立体因子的に有効で、ポリマーの分子量が高くなる傾向にあることから好ましい。従って、 $A_r$ は置換基を持つ芳香族基であることが好ましく、例えば、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジイソプロピルフェニルなどが挙げられる。

#### 【0029】

本発明の後周期遷移金属錯体から得られる活性種中の補助配位子( $R_5$ )としては、炭化水素基あるいはハロゲン基あるいは水素基が好ましい。後述する助触媒のカチオン( $Q^+$ )が、触媒の金属-ハロゲン結合あるいは金属-水素結合あるいは水素-炭素結合から、ハロゲン等を引き抜き、塩が生成する一方、触媒からは、活性種である、金属-炭素結合あるいは金属-ハロゲン結合あるいは金属-水素結合を保有するカチオン( $M^+$ )が発生し、助触媒のアニオン( $L^-$ )と非配位性のイオンペアを形成する必要があるためである。 $R_5$ を具体的に例示すると、メチル基、クロロ基、プロモ基あるいは水素基が挙げられ、特に、メチル基あるいはクロロ基が、合成が簡便であることから好ましい。なお、 $M^+$ -ハロゲン結合へのオレフィンの挿入は $M^+$ -炭素結合(あるいは水素結合)に比べておこりにくいから、特に好ましい $R_5$ はメチル基である。

#### 【0030】

さらに、 $R_5$ としてはMに配位可能なカルボニル酸素を持つエステル結合を有する有機基であってもよく、例えば、酪酸メチルから得られる基が挙げられる。

#### 【0031】

助触媒としては、 $Q^+L^-$ で表現できる。 $Q$ としては、Ag、Li、Na、K、Hが挙げられ、Agがハロゲンの引き抜き反応が完結しやすいことから好ましく、Na、Kが安価であることから好ましい。Lとしては、 $BF_4$ 、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $B(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ 、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ 、 $(RfSO_2)_2CH$ 、 $(RfSO_2)_3C$ 、 $(RfSO_2)_2N$ 、 $RfSO_3$ が挙げられる。特に、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ 、 $(RfSO_2)_2CH$ 、 $(RfSO_2)_3C$ 、 $(RfSO_2)_2N$ 、 $RfSO_3$ が、極性化合物に安定な傾向を示すという点から好ましく、さらに、 $PF_6$ 、 $AsF_6$ 、 $SbF_6$ が、合成が簡便で工業的に入手容易であるという点から特に好ましい。活性の高さからは、 $BF_4$ 、 $B(C_6F_5)_4$ 、 $B(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ が、特に $B(C_6F_5)_4$ 、 $B(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ が好ましい。 $Rf$ は複数のフッ素基を含有する炭化水素基である。これらフッ素は、アニオンを非配位的にするために必要で、その数は多いほど好ましい。 $Rf$ の例示としては、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_4F_9$ 、 $C_8F_{17}$ 、 $C_6F_5$ があるが、これらに限定されない。またいくつかを組み合わせてもよい。

## 【0032】

上述の活性化の理由から、後周期遷移金属錯体系触媒／助触媒のモル比は、 $1/0.1 \sim 1/10$ 、好ましくは $1/0.5 \sim 1/2$ 、特に好ましくは $1/0.75 \sim 1/1.25$ である。

## 【0033】

(オレフィン系モノマー)

本発明に用いられる、オレフィン系モノマーは、炭素数2～20のオレフィンであれば特に制限はなく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキサン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。

## 【0034】

この中でも炭素数10以下の $\alpha$ -オレフィンが重合活性の高さから好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。これらのオレフィン系モノマーは、単独で使用してもよく、また2種以上使用してもよい。

## 【0035】

また、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジメタノオクタヒドロナフタリン、ジシクロペンタジエン等のジエンを少量併用してもよい。

## 【0036】

オレフィン系モノマーの使用量としては、制限はないが、オレフィン系モノマー／活性種（触媒または助触媒のうち少ない方の量になる）がモル比で $10 \sim 10^9$ 、さらには $100 \sim 10^7$ 、とくには $1000 \sim 10^5$ とするのが好ましい。当該モル比が小さすぎると、分子量の小さい重合体しか得られなくなり、大きすぎると、モノマーに対するポリマーの収率が低くなる傾向が生ずる。

## 【0037】

(粘土化合物)

本発明で用いられる粘土化合物は、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物のことをいい、特に制限はない。粘土とは、微細なケイ酸塩鉱物の集合体であり、粘土鉱物とは、粘土の主成分をなす含水ケイ酸塩をいう。これらは天然物だけでなく、人工合成物であってもよい。イオン交換性層状化合物とは、イオン結合等によって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造をとる化合物であり、含有するイオンが交換可能なものをいう。

## 【0038】

粘土や粘土鉱物の中には、イオン交換性層状化合物であるものもある。具体例としては、粘土鉱物としてのフィロケイ酸類（フィロケイ酸、フィロケイ酸塩）が挙げられる。フィロケイ酸塩としては、スメクタイト族（モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト）、雲母族（イライト、セリサイト）、パーミキュライト族等があり、これらは混合層を形成していてもよい。フッ素四ケイ素雲母、ラポナイト、スメクトン等も挙げられる。

## 【0039】

$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、 $\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2$ 、等の粘土鉱物ではないイオン交換性層状化合物も挙げられる。

## 【0040】

イオン交換性層状化合物ではない粘土鉱物としては、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、セピオライト、パリゴルスカイト、アロフェン、イモゴライト等がある。粘土鉱物かつイオン交換性層状化合物が好ましく、モンモリロナイトが特に好ましい。

## 【0041】

本発明でいう粘土化合物の変性物とは、上記粘土化合物に配位重合可能な活性点を導入した粒子のことをいう。具体的な一例としては、分子内に粘土化合物と反応可能な官能基

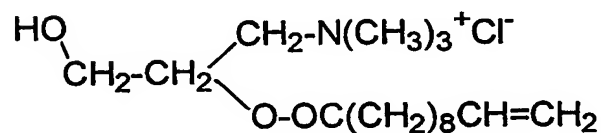
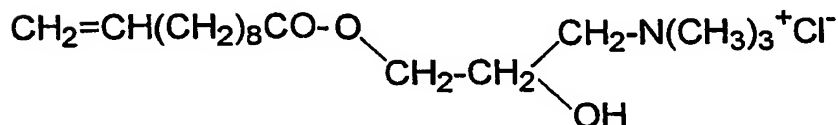
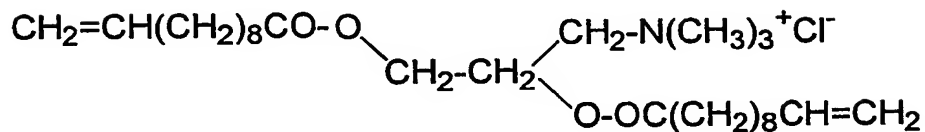
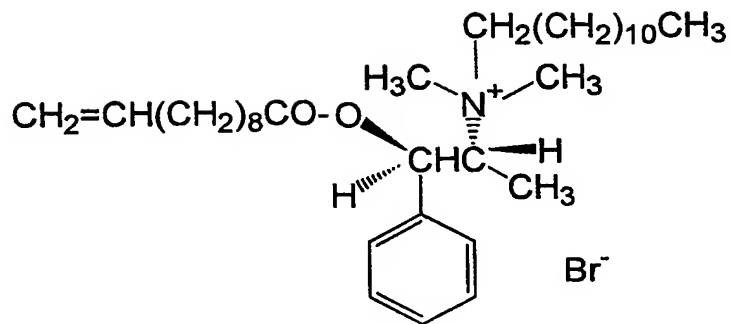
および配位重合可能な炭素-炭素二重結合を有する化合物（以下化合物（A）という）を、粘土化合物と反応させることにより、配位重合可能な炭素-炭素二重結合を導入することができる。この配位重合可能な炭素-炭素二重結合は、粘土化合物の変性粒子とオレフィン系モノマーとのグラフト共重合を可能にするための成分である。前記配位重合可能な炭素-炭素二重結合はアリル末端（ $\alpha$ -オレフィン構造）、環状オレフィン末端、スチリル末端、（メタ）アクリル末端の炭素-炭素二重結合が好ましく、特に（メタ）アクリル末端およびアリル末端のものが、配位重合しやすく、すなわち、オレフィン系モノマーとグラフト共重合しやすいという点で好ましい。

**【0042】**

前記粘土化合物と反応可能な官能基としては、オニウムイオンであることが好ましく、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンが挙げられ、アンモニウムイオンであることが好ましい。  
化合物（A）の具体例としては、特に制限はないが、下記の式の化合物を挙げることができる。

**【0043】**

## 【化7】



これら化合物（A）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0044】

化合物（A）の反応は、水に分散した状態がゲル化しない条件下であればいかなる pH で行われてもよい。また、必要に応じて反応系は加熱されてもよいし、また補助溶媒、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンなどが添加されてもよい。

## 【0045】

化合物（A）の反応時および後続の重合時には凝集防止のための分散安定化剤を存在させておいてもよい。分散安定化剤の使用量は分散安定性を維持する量以上で、かつ（重合開始時点に）媒体中でミセル形成する濃度以下の範囲であることが望ましい。

## 【0046】

本発明で好ましく用いられる分散安定化剤は、陰イオン界面活性剤および／もしくは高分子分散安定化剤である。

【0047】

本発明に使用できる陰イオン界面活性剤としてはラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなど高級脂肪酸のアルカリ金属塩類（セッケン）、ラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩などの高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩類、ラウリルアルコール、エチレンオキサイド付加物硫酸エステル塩などの高級アルキルエーテル硫酸エステル塩類、硫酸化油、硫酸化脂肪酸エステル、硫酸化脂肪酸類、硫酸化オレフィン、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩類、アルキルアリールスルホン酸塩、ホルマリン縮合ナフタレンスルホン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩類、オレイル（N-メチル）タウライドなどアルキル（N-メチル）タウライド類、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウムなどスルホコハク酸ジエステル型界面活性剤、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルモノナトリウム塩、高級アルコールエチレンオキサイド付加物のリン酸エステル塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などが挙げられる。また、本発明には分散安定化剤として高分子分散安定化剤を使用もしくは併用してもよい。

【0048】

化合物（A）の組成比は、粘土化合物 100 重量部に対して 0.01～50 重量部が好ましく、さらに 0.1～10 重量部、特に 0.5～5 重量部が好ましい。

【0049】

（粘土化合物の変性物とオレフィン系モノマーのグラフト共重合体）

本発明の粘土化合物の変性物とオレフィン系モノマーのグラフト共重合体は、粘土化合物と化合物（A）とを反応させた後に、配位重合触媒の存在下、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させて得るが、本発明の粘土化合物の変性物とオレフィン系モノマーのグラフト共重合体を、水性媒体中、水中に分散した状態の粘土化合物と化合物（A）とを反応させた後に、後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒の存在下、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させて得るのが好ましい。

【0050】

本発明の粘土化合物の変性物は、そのままオレフィン系モノマーとの反応に用いても良いし、必要に応じて希釈、濃縮、熱処理、熟成処理などの操作を加えた後用いても良いし、分散安定化剤、乳化剤、凍結防止剤、安定剤、pH調整剤などの添加物を加えて成分を調整した後用いても良い。

【0051】

粘土化合物は、固形分含量が 1～50 重量%のラテックスとして用いることが好ましく、さらに好ましくは固形分含量が 2～20 重量%、特に 3～10 重量%のラテックスとして用いることが好ましい。固形分含量が多すぎるとラテックスの凝集や増粘が起って反応が不均一になりやすく、固形分含量が少なすぎると反応液全体の量が増えるので釜効率が悪くなる。

【0052】

本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体の重合は、乳化あるいはそれに近い系で行う。例えば、粘土化合物の変性物のラテックスに配位重合触媒およびオレフィン系モノマーを均一に分散させて反応させることが出来る。用いるオレフィン系モノマーが反応温度において気体である場合は、低温で凝縮あるいは凝固させて液体もしくは固体として仕込んだ後に系を反応温度まで加熱しても良いし、圧力をかけて液体または気体として仕込んだ後も良い。粘土化合物の変性物、オレフィン系モノマーおよび配位重合触媒は、反応容器内に一括して全量を仕込んだ後も一部を仕込んだ後に残りを連続的にまたは間欠的に追加しても良い。また、水および乳化剤と混合して乳化液とした状態のいずれで仕込んだ後も良い。

【0053】

粘土化合物の変性物とオレフィン系モノマーの使用割合は任意に設定しうるが、用いる粘土化合物の変性物 100 重量部に対してオレフィン系モノマーを好ましくは 1~100 重量部、さらに好ましくは 5~50 重量部、特に 10~40 重量部用いることが好ましい。オレフィン系モノマーが特に沸点 100℃以下の揮発性液体もしくは気体である場合は、オレフィン系モノマーを大過剰に用い、上記の好ましい量が重合した時点で反応を停止して加熱あるいは圧力開放により未反応モノマーを除去することも可能である。

#### 【0054】

重合の際、オレフィン系モノマーおよび配位重合触媒の反応を促進するために有機溶媒を少量添加してもよい。その溶媒としては特に制限はないが、脂肪族または芳香族溶媒が好ましく、これらはハロゲン化されていてもよい。例としては、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ブチルクロリド、塩化メチレン、クロロホルムが挙げられる。また、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、アセトン、エタノール、メタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等の極性溶媒であってもよい。水溶性が比較的強く、かつ触媒が溶解しやすい溶媒であることが特に好ましく、このような特に好ましい例としては塩化メチレン、クロロホルムおよびブチルクロリド、クロロベンゼンが挙げられる。

#### 【0055】

これらの溶媒は単独で用いても良いし、複数を組み合わせて用いても良い。溶媒の合計使用量は、反応液全体の体積に対して好ましくは 30 容量%以下、さらに好ましくは 10 容量%以下である。あるいは、使用する粘土化合物の変性物の 100 重量部に対して好ましくは 150 重量部以下、さらに好ましくは 50 重量部以下である。溶媒使用量が反応液全体の体積に対して 30 容量%以下、あるいは、粘土化合物の変性物 100 重量部に対して 150 重量部以下の場合には、ラテックスが安定で、且つ均一な反応が確保できるために好ましい。

#### 【0056】

本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体の製造は、-30~200℃、好ましくは 0~100℃で行われる。重合時間は特に制限はないが、通常 10 分~100 時間、反応圧力は特に制限はないが、常圧~10 MPa である。温度および圧力は、反応開始から終了まで常時一定に保っても良いし、反応途中で連続的もしくは段階的に変化させても良い。用いるオレフィン系モノマーがエチレン、プロピレンなどの気体である場合は、重合反応によるモノマー消費に伴って徐々に圧力が低下しうるが、そのまま圧力を変化させて反応を行っても良く、モノマーを供給したり加熱するなどにより常時一定の圧力を保って反応を行っても良い。

#### 【0057】

なお、該ポリオレフィン系グラフト共重合体は、グラフトしていないフリーのポリオレフィンを含有する場合があるが、フリーのポリオレフィンを実質的に含まないのが好ましく、各種の重合条件の調整により達成しうる。例えば前記粘土化合物の変性物において配位重合可能な炭素-炭素二重結合の含量を増やしたり、オレフィン系モノマーの重合時に溶媒を添加することにより、フリーのポリオレフィンを低減しうる。

#### 【0058】

前記のごとく得られるポリオレフィン系グラフト共重合体は析出する場合とラテックスで得られる場合があるが、ラテックスで得られる場合、たとえば該ラテックスを噴霧乾燥したり、あるいは塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、ギ酸カルシウムなどの電解質により凝集させたり、このような析出のプロセスを経たのち洗浄・脱水（脱溶媒）・乾燥などの処理を経て、ポリオレフィン系グラフト共重合体からなる粉末、樹脂塊あるいはゴム塊として回収することができる。本発明のグラフト共重合体の乾燥物を押出機またはバンバリーミキサーなどを用いてペレット状に加工したり、析出から脱水（脱溶媒）を経て得られた含水（含溶媒）状態の樹脂を圧搾脱水機を経由させることによりペレット状に加工し回収することもできる。

## 【0059】

(樹脂組成物)

本発明のグラフト共重合体をポリオレフィン樹脂に配合することにより本発明の樹脂組成物を製造することができる。

## 【0060】

本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体は、ポリオレフィン成分を含むため低極性のポリオレフィン樹脂に対しても良好な分散性を示す。特に好ましい例としての粘土鉱物かつイオン交換性層状化合物、特にモンモリロナイトの場合には、その成分を含むため様々な機能、特に剛性、耐熱性、寸法安定性、耐擦傷性、ガスバリア性、難燃性等を付与する。

## 【0061】

ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンジエンゴム、エチレンオクテンゴム、ポリメチルペンテン、エチレン環状オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレングリシジルメタクリレート共重合体、エチレンメチルメタクリレート共重合体などが例示できる。そのなかでもポリエチレン、ポリプロピレンがより好ましく、特にポリプロピレンが、本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体の分散性が良好であるという点で好ましい。

## 【0062】

ポリオレフィン樹脂とポリオレフィン系グラフト共重合体との配合割合は、成形品の物性がバランスよくえられるように適宜決定すればよいが、十分な物性を得るためにはポリオレフィン系グラフト共重合体の量がポリオレフィン樹脂100部に対して0.1部以上、好ましくは0.5部以上、さらに好ましくは1部以上であり、またポリオレフィン樹脂の特性を維持するためには、ポリオレフィングラフト共重合体の量がポリオレフィン樹脂100部に対して50部以下、好ましくは10部以下、さらに好ましくは5部以下である。

## 【0063】

また本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体は、各種の熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂に配合することもでき、上記ポリオレフィン樹脂に加えて、これら樹脂を配合することも可能である。

## 【0064】

前記熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン樹脂以外に、一般に用いられている樹脂、例えばポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体などのビニルポリマー、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル-ポリスチレン複合体、ポリアセタール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホンなどのエンジニアリングプラスチックが好ましく例示される。前記熱硬化性樹脂としては、一般に用いられている樹脂、例えばフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などが好ましく例示される。これら熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0065】

さらに、本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体からなる組成物は、プラスチック、ゴム工業において知られている通常の添加剤、たとえば可塑剤、安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、難燃助剤、顔料、ガラス繊維、充填剤、高分子加工助剤などの配合剤を含有することができる。

## 【0066】

本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体組成物を得る方法としては、通常の熱可塑性樹脂の配合に用いられる方法を用いることができ、たとえば、熱可塑性樹脂と本発明のポリオレフィン系グラフト共重合体および所望により添加剤成分とを、加熱混練機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー、プラベンダー、ニーダー、

高剪断型ミキサー等を用いて熔融混練することで製造することができる。また各成分の混練順序は特に限定されず、使用する装置、作業性あるいは得られる熱可塑性樹脂組成物の物性に応じて決定することができる。

【0067】

かくして得られるポリオレフィン系グラフト共重合体組成物の成形法としては、通常の熱可塑性樹脂組成物の成形に用いられる、たとえば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などの成形法があげられる。

【実施例】

【0068】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限を受けるものではない。

【0069】

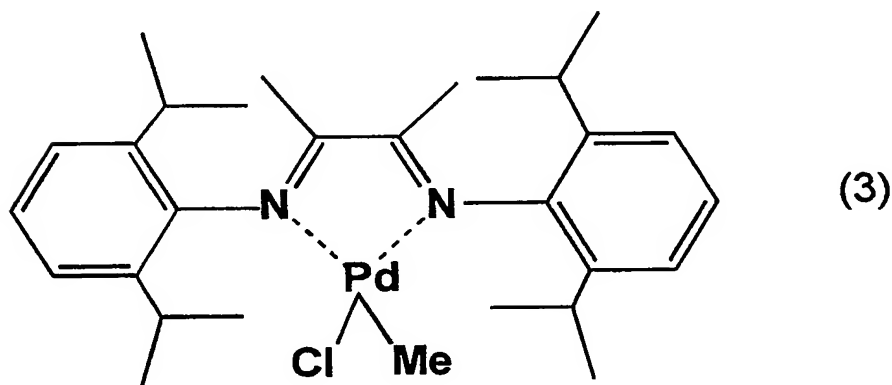
(合成例1)

(配位重合触媒の合成と触媒活性種の調整)

下記化学式(3)

【0070】

【化8】



の構造を持つ配位重合触媒（以下  $[N^{\wedge}N]PdMeCl$  という）を J. Am. Chem. Soc. 1995 年, 117 巻, 6414 頁等の文献に記載されている公知の方法によって合成した。 $[N^{\wedge}N]PdMeCl$  と  $LiB(C_6F_5)_4$  (STREM 社製) を脱水ジエチルエーテル (和光純薬製) 中、室温で 1 週間攪拌し、 $LiCl$  を沈殿させて  $[N^{\wedge}N]PdMe^+ \cdot B(C_6F_5)_4^-$  錯体 (触媒活性種) を調製した。その後、脱水ジエチルエーテルを濃縮し、脱水塩化メチレン (和光純薬製) に交換した (濃度 40 mmol/L)。

【0071】

(合成例2)

(化合物 (A) : アリル基含有アンモニウム塩の合成)

(-) -N-ドデシル-N-メチルエフェドリンニウムブロミド ((-) -N-Dodecyl-N-methylephedrinium bromide) (CAS. No. 31351-20-9、アルドリッチ社製) 0.5 g とウンデシレン酸 (和光純薬製) 0.215 g の混合物に、窒素雰囲気下、トリフルオロ酢酸無水物 (和光純薬製) 0.165 ml を添加し、30℃で4時間攪拌後、減圧濃縮した。

【0072】

FT-IR によると、新たに  $1746.5\text{ cm}^{-1}$  にエステル結合のピークが認められ、(-) -N-ドデシル-N-メチルエフェドリンニウムブロミドの水酸基とウンデシレン酸



との反応の進行が確認できた。

【0073】

(実施例1)

(粘土変性物の合成および粘土変性物とオレフィン系モノマーのグラフト共重合体の合成)

窒素雰囲気下、100 ml のナスフラスコに、蒸留水（和光純薬製）72 g と粘土（クニピアF、クニミネ工業製）1.08 g との分散液を入れ、合成例2で合成したアリル基含有アンモニウム塩78 mg と水2 g との溶液を滴下し、粘土変性物を合成した。

【0074】

合成例1で合成した触媒活性種の塩化メチレン溶液0.25 ml（10  $\mu$ mol）を滴下し、分散させた。

【0075】

窒素雰囲気下、300 ml のオートクレーブに上記分散液を入れ、3 MPa のエチレンを導入し、室温で21時間反応させた。

【0076】

得られた析出物（1.47 g）をTEM写真観察した結果、ポリマー中に多くの粘土が単層で分散していた。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 本発明の課題は、粘土化合物の変性物の有機部分に、オレフィン系モノマーをグラフト重合させることにより、ポリオレフィンをグラフトし、相溶性を改良することである。さらには、ポリオレフィン系グラフト共重合体とポリオレフィン樹脂との樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 配位重合触媒の存在下、特に後周期遷移金属錯体系の配位重合触媒の存在下、粘土化合物の変性物に、オレフィン系モノマーをグラフト共重合させることを特徴とするポリオレフィン系グラフト共重合体により達成することができる。

【選択図】 なし

特願 2004-068485

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

2004年 9月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

株式会社カネカ